

532,543

10/532543

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/044255 A1(51) 国際特許分類:
C22C 32/00, 27/04, 1/04, 1/05, B22F 1/00, B23H 1/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014281

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 10 日 (10.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-326244
2002 年 11 月 11 日 (11.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 33 号 Osaka (JP).

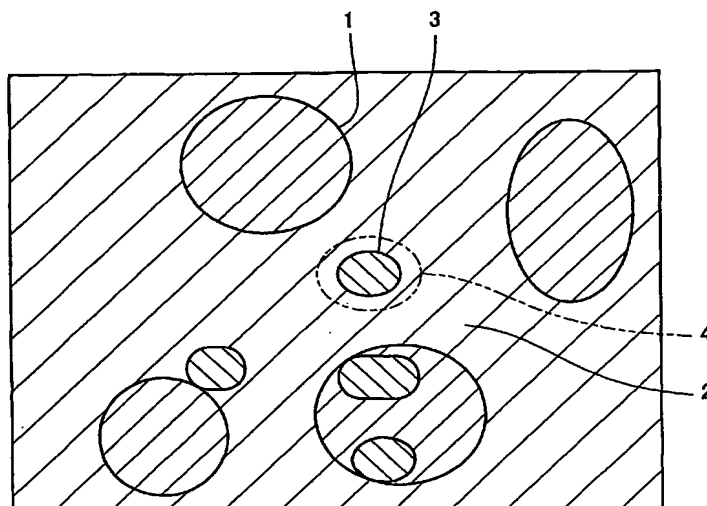
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上西 昇 (UENISHI, Noboru) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 胡間 紀人 (GOMA, Norihito) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 加藤 木英隆 (KATOUGI, Hidetaka) [JP/JP]; 〒100-8310 東京都千代田区 丸の内二丁目 2 番 3 号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP). 神谷 聖人 (KAMIYA, Kiyohito) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTRIC DISCHARGE MACHINING AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 放電加工用電極材料およびその製造方法



(57) Abstract: A W-Cu alloy based electrode material for use in electric discharge machining consisting of 40 wt % or more of W (1), 15 wt % or less of an additive element or its compound (3) and the balanced amount of Cu (2), characterized in that it contains, as the additive element or its compound (3), 10 wt % or less of at least one of alkali metal elements, alkaline earth metal elements, rare earth elements, and oxides, hydroxides, nitrides, borides and sulfides of these elements, and in that particles of such an element or compound present in the material has an average particle diameter of less than 3 μ m or less or the particles are present with an average distance between them of 20 μ m or less. 30 % or more of W (1) particles preferably have a particle diameter of 1 μ m or less. The material may further contain 10 wt % or less of Ni. The above electrode material exhibits a reduced consumption of electrode and an enhanced machining rate as compared to conventional materials, and is excellent in electric discharge machining characteristics.

(57) 要約: 40 重量%以上のW (1) と、15 重量%以下の添加元素又はその化合物 (3) と、残部のCu (2) からなるW-Cu合金の放電加工用電極材料であって、添加元素又はその化合物 (3) として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属

[続葉有]

WO 2004/044255 A1



〒100-8310 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒
530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号
三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

元素、希土類元素、及びこれらの酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物、例えばBa、Nd、Ceの酸化物や水酸化物を10重量%以下含み、これらの粒子の平均粒径を3 μ m未満とするか、又は平均粒子間距離を20 μ m以下とする。合金中のW(1)粒子は、30%以上が粒径1 μ m以下であることが好ましい。また、更に10重量%以下のNiを含むことができる。本発明により、従来よりも電極の消耗が少なく且つ加工速度が速く、放電加工特性に優れた放電加工用電極材料を提供することができる。

明細書

放電加工用電極材料およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、放電加工用の電極材料およびその製造方法に関するものであるが、ワイヤ放電加工用のカットワイヤの電極材料は対象とせず、主として型彫り放電加工に用いられる加工電極用電極材料およびその製造方法に関するものである。

10 背景技術

放電加工においては、被加工物の加工速度が速いこと、及び放電加工用電極自体の消耗が少ないことが望まれてきた。同時にまた、被加工物には放電加工用電極の表面状態が転写されるため、放電加工用電極の表面や内部に巣がないこと、若しくは巣の大きさができるだけ小さいこと（使用目的にもよるが、例えば4 μ m以下）が望まれてきた。

この様な要望を満たすために、様々な放電加工用電極材料の研究開発なされてきた。その中でもW-Cu合金及びW-Ag合金は、Wの高い融点や沸点と、Cu又はAgの高い熱伝導性並びに電気伝導性とを活かして、電極の消耗が少ない、従って精密加工や仕上げ加工に適した電極材料として、特に精密加工用途や超硬型の放電加工用途に適した放電加工用電極として使用されてきた。

これらのW-Cu合金及びW-Ag合金からなる放電加工用電極については、実際の放電加工現場において能率アップの要求が強いことから、電極の消耗を更に少なくし、加工速度を更に向上させて、放電加工特性を改善させることが検討されている。

その具体例として、例えば特開昭63-195242号公報や特開昭50-109595号公報に記載されるように、W-Cu等の合金中にNaやK等のアルカリ金属元素、SrやCa等のアルカリ土類金属元素、又はこれらの酸化物を添加させることにより、合金の仕事関数を小さくし、加工速度を向上させた放電加工用電極材料が開発されている。

しかしながら、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、若しくはその酸化物を含むW-Cu合金の放電加工用電極は、確かにその仕事関数が低く、加工速度の向上等に改善が得られるものの、その放電加工特性は必ずしも十分ではなく、特に電極の耐消耗性及び加工速度の更なる改善向上が望まれていた。また、添加する金属成分の中には毒性があるものや、吸湿性があるものがあるため、取り扱いが不便であり、製造が困難であるという欠点もあった。

本発明は、このような従来の事情に鑑み、W-Cu合金からなる放電加工用電極材料およびその製造方法であって、従来よりも電極の消耗が少なく且つ加工速度が速く、放電加工特性に優れた放電加工用電極材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

ただし、本発明は、主に型彫り放電加工用のW-Cu合金からなる電極材料を提供するものであり、ワイヤ放電加工用の電極、いわゆるカットワイヤは対象としていない。尚、カットワイヤは純Cuや純Wが主に用いられるのに対し、本発明の電極材料はW-Cu合金からなり、その組成並びに製造法において異なる。

また、その使用上の目的から、カットワイヤでは加工速度の他に、ワイヤの真直性や高温での強度、カットワイヤの断線回数を低減させる必要があるが、本発明ではこれらを目的としていない。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するため、W-Cu合金の試作とその評価を通じて、その放電現象を詳細に研究した。その結果、W-Cu合金はCuの部分とWの部分とから成り立っているため、放電現象が安定しないことが分った。つまり、CuとWでは熱伝導率などの物理的特性が異なるため、W-Cu合金組成の局部的不均一さに起因して、アーク挙動が不安定になっていた。

この問題を解消するために、各種の添加元素及びその化合物について鋭意検討を繰り返した結果、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素などの仕事関数の小さな元素、又はこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物など添加し、且つその平均粒径を小さくすることによって、アーク挙動が安定することを見出した。アーク挙動が安定して、放電現象が起こりやす

くなった結果、電極の耐消耗率が改善され、同時に放電加工速度も向上することを確認し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明が提供する第1の放電加工用電極材料は、40重量%以上のWと、15重量%以下の添加元素又はその化合物と、残部のCuからなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子の平均粒径が3 μ m未満であることを特徴とするものである。

また、W-C合金に添加するアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素などの仕事関数の小さな添加元素、又はその化合物の粒子の粒径を小さくする代わりに、これらの粒子の間隔である粒子間距離を小さくすることによっても、同様の効果が得られることが分った。一般には、微粉末を用いると粒子間距離は小さくなる傾向にあるが、粒子が大きくても粒子間距離を小さく取れる場合には、同様の効果が期待できる。

かかる知見に基づき、本発明が提供する第2の放電加工用電極材料は、40重量%以上のWと、15重量%以下の添加元素又はその化合物と、残部のCuからなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子の平均粒子間距離が20 μ m以下であることを特徴とするものである。

尚、上記本発明の第1及び第2の放電加工用電極材料の特徴を兼ね備えることもできる。即ち、本発明が提供する第3の放電加工用電極材料は、40重量%以上のWと、15重量%以下の添加元素又はその化合物と、残部のCuからなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子の平均粒径が3 μ m未満であり且つ平均粒子間距離が20 μ m以下であることを特徴とする。

上記本発明の各放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、その平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。また、上記本発明の各放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、その平均粒子間距離が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、上記添加元素又はその化合物の粒子について、その一部の粒径が細かい場合にも、同様の効果が得られることが分った。即ち、本発明が提供する第4の放電加工用電極材料は、40重量%以上のWと、15重量%以下の添加元素又はその化合物と、残部のCuからなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする。

上記本発明の第4の放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種であって、その粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金全体の0.6重量%以上含むこと、あるいは、その粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことが好ましい。

更に、上記添加元素又はその化合物の粒子について、その一部の粒子間距離が小さい場合にも、同様の効果が得られることが分った。即ち、本発明が提供する第5の放電加工用電極材料は、40重量%以上のWと、15重量%以下の添加元素又はその化合物と、残部のCuからなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子間距離が $20\mu\text{m}$ 以下である粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする。

上記本発明の第5の放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、

アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種であって、その粒子間距離が $10\mu\text{m}$ 以下である粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことが好ましく、合金全体の0.7重量%以上含むことが更に好ましい。

- 5 上記した本発明の各放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、Cu中に存在することが好ましい。また、同じく、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、W粒子中に部分的に存在することが好ましい。

- 10 また、上記した本発明の各放電加工用電極材料においては、前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることが好ましい。また、W粒子がKを含む場合でも良い。例えば、KがW中にドーピングされていてもかまわない。K以外に他の元素、例えばAlなどがKと共にドーピングされていても良い。

- 15 更に、上記した本発明の各放電加工用電極材料では、前記Wは粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が全W粒子の30重量%以上であることが好ましい。また、前記Cuの一部に代えて、更に10重量%以下のNiを含むことができる。

- 20 本発明において、W-Cu合金中におけるW粒子の粒径の測定方法は下記のようにして行う。合金の任意断面を走査電子顕微鏡観察により1500倍の写真を撮影し、これをコピー機にて4倍に拡大複写する。この拡大した写真内に長さが20cmの線分を任意に引き、この線分と交差したW粒子について、その交差した長さを測定する。この作業を測定数が500個になるまで繰り返し、500個の測定長さの平均値をもってW粒子の平均粒径とする。

25 また、W-Cu合金中に含まれるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、又はこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物の粒子についても、その粒径の測定方法は上記W粒子の場合と同様に合金の任意

断面の走査電子顕微鏡観察により行う。ただし、倍率5000倍で撮影した写真で粒径を測定し、任意の500個の平均値をもって粒子の平均粒径とする。また、各粒子の粒子間距離は、任意の粒子から最も近い粒子までの距離を測定して求め、上記任意の500個の平均値をもって粒子の平均粒子間距離とする。

- 5 尚、上記粒子の粒径の測り方としては、いわゆる面分析をもって行う。即ち、面分析にて検出された白斑点の粒子の直径を測り、分析上の誤差の部分を考慮して、即ち、分析を行うために電子ビームを当てている領域よりも特性Xを拾い取る試料表面における領域の広さが約 $1.5\mu\text{m}$ 分だけ広がることを想定して、白斑点の測定値から $3\mu\text{m}$ を引いた数字をもってその粒子の粒径とする。例えば、白斑点の測定値が $6\mu\text{m}$ であれば、その粒径は $3\mu\text{m}$ であると算出する。もし、白斑点が $3\mu\text{m}$ 未満である場合には、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の小さな粒子であると考え
- 10 る。また、楕円形に観察される場合には、その短軸を測定して粒径を求める。平均粒径は、この様にして求めた粒子の粒径を算術平均して求める。

- 15 本発明によれば、W-Cu合金からなる放電加工用電極材料について、従来よりも電極の消耗を減少させ、且つ加工速度を向上させることができ、放電加工特性に優れた主として型彫り放電加工に用いられる放電加工用電極材料およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- 20 図1は、走査型電子顕微鏡を用いて観察された本発明の放電加工用電極材料の表面を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

- 25 図1を参照して、本発明の放電加工用電極材料におけるW-Cu合金は、基本的には、40重量%以上のW(1)と残部のCu(2)とからなり、15重量%以下の添加元素又はその化合物(3)を含んでいる。特に型彫り放電加工用の電極においては、放電加工特性並びに製造し易さ等を考慮すると、W濃度が60～80重量%であることが望ましい。尚、このW-Cu合金には、上記以外に不可避免的不純物も含まれている。図1中の2点鎖線(4)は、いわゆる面分析を実施

した場合に添加元素又はその化合物（３）の周りに検出される白斑点の粒子を示している。

本発明の放電加工用電極材料は、上記W-Cu合金の添加元素又はその化合物として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、又はこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物の少なくとも１種を含有している。これらの必須の添加元素又は添加化合物の含有量は１０重量％以下とし、
５ ０．５～５重量％の範囲が好ましい。上記添加元素及びその化合物の含有量が１０重量％を超えると、放電加工用電極自体の機械加工性が低下するので好ましくない。尚、これら必須の添加元素又は添加化合物を含め、W-Cu合金中に含まれる添加元素及びその化合物の量は、合計で１５重量％以下とする。
１０

上記必須の添加元素又は添加化合物、即ちアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、又はその酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物は、W-Cu合金中に粒子として存在する。この粒子の平均粒径は３μm未満とする
１５ 必要があり、より好ましくは１μm未満である。上記粒子の平均粒径が３μm以上になると、放電加工特性が低下し、特に電極の耐消耗性が著しく低下する。

また、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、又はその酸化物等の上記必須の添加元素又は添加化合物の粒子は、その平均粒子間距離を小さくすることによっても、放電加工特性が改善され、電極の耐消耗性が向上する。これらの粒子の平均粒子間距離は小さいほど好ましく、具体的には２０μm以下
２０ であることが必要であり、１０μm以下であることが好ましい。この平均粒子間距離が２０μmを越えると、電極の耐消耗性や加工速度特性の改善効果が乏しいからである。

また、上記必須の添加元素又は添加化合物の粒子について、その平均粒径ではなく、粒子の一部であっても粒径が細かければ、放電加工特性が改善され、電極
２５ の耐消耗性を向上させることができる。その場合、これらの粒子のうち、その粒径が３μm以下の粒子が、合金全体の０．３重量％以上含まれていることが必要であり、合金全体の０．６重量％以上含まれていることが好ましい。同様に、これらの粒子のうち、その粒径が１μm以下の粒子が、合金全体の０．３重量％以上含まれている場合も好ましい。

また、上記必須の添加元素又は添加化合物の粒子について、その粒子間距離ではなく、粒子の一部であっても粒子間距離が小さければ、放電加工特性が改善され、電極の耐消耗性を向上させることができる。その場合、これらの粒子のうち、その粒子間距離が $20\ \mu\text{m}$ 以下である粒子が、合金全体の 0.3 重量%以上含まれていることが必要である。更に、その粒子間距離が $10\ \mu\text{m}$ 以下である粒子が、合金全体の 0.3 重量%以上含まれていることが好ましく、合金全体の 0.7 重量%以上含まれていることが更に好ましい。

アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、又はその化合物からなる粒子の粒径や粒子間距離を小さくする方法としては、これらの原料粉末として粒径の小さな粉末を使用したり、原料粉末の混合時間を長くしたりする方法が簡単であり好ましい。例えば、通常の混合時間は5時間程度であるが、その3倍以上の混合時間とすることで、粒子の分散が向上して、平均粒子間距離を $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、上記必須の添加元素又は添加化合物の濃度を高くすることによっても、平均粒子間距離を小さくすることができる。

更に微細で均一な粒子の分散状態を得る方法として、上記原料粉末を混合する際に、共沈法による混合方法や、いわゆるメカニカルアロイング法を用いることが効果的である。特にメカニカルアロイング法は有効であり、溶剤としてアルコール等の有機溶剤を少量含む湿式でも、溶剤を含まない乾式でも良いが、乾式で行うことがより効果的であり、典型的なメカニカルアロイング法は乾式で行う。通常は、 Ar ガス雰囲気中で行い、水分や有機溶剤を除去した状態で行う。酸素や窒素は通常有害であり、これらの濃度が高い場合にはメカニカルアロイングの効果が小さい。メカニカルアロイング法は、単なる粉末の混合法ではなく、その混合段階の経過後に、粉末粒子の一粒一粒を、配合した粉末種からなる合金粉末にする方法である。通常耐熱合金を作製する方法として用いられたり、アモルファス粉末を得る方法として用いられている。本発明者等は、鋭意研究の結果、この方法が放電加工特性の向上に有効であることを見出した。具体的には、アトライター、振動ミルやボールミル等により、 W 粉末や Cu 粉末と共に、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びその酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子をメカニカルアロイン

グすることにより、これらの粒子をW-Cu合金中に均一微細に分散させることができる。

このメカニカルアロイング法によれば、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びその酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から
5 選ばれた少なくとも1種の粒子について、その粒径を $0.5\mu\text{m}$ 以下にすることができ、効果的にメカニカルアロイングを行うと $0.2\mu\text{m}$ 程度にすることが可能である。また、粒子の粒子間距離に関しては、 $5\mu\text{m}$ 以下にすることができ、効果的にメカニカルアロイングを行うと $2\mu\text{m}$ 以下にすることもできる。また、メカニカルアロイング法によれば、特に微細なW粒子を得やすい。即ち、メカニカル
10 アロイングとそれに続く焼結を含む熱処理により、微細なW粒子を形成させることができる。尚、焼結方法は、押出しやHIP（熱間静水圧成形）であってもよい。このような添加元素及び添加化合物の粒子の微細化及び均一化に伴って、放電加工用電極としての特性はより一層好ましいものになる。

また、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの
15 元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、W粒子中にあるよりも、Cu中に存在することによって、その効果がより効果的に発揮される。例えば、Ce、Ba等は、これらの元素とWとの複合酸化物の状態にせずに、これらの元素又はその化合物がCu中に分散していることが好ましい。尚、原料粉末として、これらの元素とWとの化合物粉末を用い
20 ないで、これらの元素粉末及びその化合物粉末を用いることで、その添加元素又は化合物の粒子をCu中に分散させることができる。

更には、上記メカニカルアロイング法を行うことによって、その処理条件にもよるが、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1
25 種の粒子を、Cu中やW粒子中に分散させることができる。メカニカルアロイングの処理条件によっては、Cu中やW粒子中に均一に分散させることもできるが、Cu中及び／又はW粒子中の組織の一部に部分的に分散している状態でも、放電加工用電極としての特性が改善される。勿論、WやCuと化合物を形成する必要は必ずしもなく、これら粒子が分散している状態で十分である。

従って、本発明の各放電加工用電極材料においては、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、Cu中に分散して存在することが好ましい。W粒子への分散に関しても、これら添加元素及び添加化合物の少なくとも1種の粒子が、少なくとも一部のW粒子中に含まれていることが好ましいが、全てのW粒子中に含まれる必要はない。また、個々のW粒子についても、粒子内全体にわたって分散されている必要はなく、粒子内の一部に部分的に存在する状態であれば、特性の改善を望むことができる。

上記必須の添加元素であるアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素の中で、粒径や粒子間距離の微細化の効果が発揮されやすい元素としては、アルカリ金属元素ではNa、K、アルカリ土類金属元素ではCa、Sr、Ba、希土類元素ではY、Ce、Ndがある。しかし、これらに限らず、仕事関数が小さく、電気陰性度の小さい元素は、電極の耐消耗性や加工速度の改善に有効である。特に、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、及びそれらの酸化物、水酸化物が優れている。また、一般に電気陰性度の小さい元素の方が添加の効果は高く、アルカリ土類金属元素ではBa以上の原子量のものが特に有効である。

また、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子について、粒径や平均粒径及び粒子間距離や平均粒子間距離を小さくすると同時に、W粒子を微細にすることによって、W-Cu合金組織の局所的不均一さが更に軽減され、電極の耐消耗性を一層改善することができる。そのためには、粒径1 μm 以下のW粒子が、全W粒子の30重量%以上となるように配合することが好ましい。尚、微細なW粒子を得るには、微細なW粒子の原料粉末を用いる方法以外に、上記のメカニカルアロイング法が特に有効である。本発明における合金系の場合、粉末を500℃以上の温度にて水素還元して水分や有機溶剤を除去してから、Ar雰囲気中でメカニカルアロイング処理を行うが、雰囲気中の酸素濃度は60 ppm以下とすることが必要である。これ以上では、メカニカルアロイング途中で起るべき粉末同士の凝着と粉砕のバランスが悪く、良好な微細組織が得られない。

添加元素であるアルカリ土類金属元素やアルカリ金属元素、希土類元素等の中には、焼結性を阻害する作用を持つものがある。その場合には、焼結促進効果のあるNiを、Cuの一部に代えて（即ち、Niは前記添加元素に含めない）、合金中に添加することが望ましい。W-Cu合金中におけるNiの含有量が10重量%を超えると、Niが電気伝導率を低下させ、放電加工特性が劣化するため好ましくない。

本発明のW-Cu合金からなる放電加工用電極材料を製造するには、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粉末と、Cu粉末及び／又はW粉末を含む原料粉末を、通常のごとく混合するか、より好ましい混合方法として、共沈法による混合方法、あるいは乾式にて強混合するメカニカルアロイング法を用いる。

即ち、上述のごとく混合した原料粉末を用いて、下記する通常の焼結法や溶浸法により、W-Cu合金からなる放電加工用電極材料を製造することができる。焼結法の場合には、例えば、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末を30重量%以上含むW粉末と、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のBaO粉末を原料とし、これらをCu粉末と混合して所望の最終合金組成とする。この混合粉末を型押し後、水素雰囲気中にてCuの融点以上の温度で加熱して焼結する。

また、溶浸法の場合には、原料粉末の混合の際に、最終合金組成とする代わりに、Cuを除いた組成にするか又は例えばW-2～3重量%Cuの組成とし、その混合粉末を型押しする。この型押し体を、Cuの融点以上の温度において、Cuの熔融液体中に浸漬する等の手段により、型押し体にCuを浸み込ませると同時に焼結する。また、型押し体を焼結してから、その焼結体内にCuを溶浸する方法等もある。

[実施例1]

原料粉末として、 $0.5\sim 16\mu\text{m}$ の粒度分布を持つW粉末と、Cu粉末と、平均粒径が $1.1\mu\text{m}$ 及び $3.0\mu\text{m}$ のBaO粉末を用い、これらを配合した粉末をアトライターにて5時間混合した。得られた混合粉末を型押し後、この型押し体に純Cu粉末を型押しした材料を接触させ、水素雰囲気中にて 1200°C で加熱

して焼結同時にCuを溶浸し、最終合金組成がW-30重量%Cu-0.77重量%BaOの下記表1に示す試料1~3の各W-Cu合金を作製した。

これとは別に、平均粒径が0.6 μm 及び4.0 μm のBaO粉末を用い、粉末をより均一に分散させて粒子間距離を短くするため15時間混合した以外は上記試料1~3と同一の製造条件により、W-Cu合金の最終合金組成が、平均粒径0.6 μm のBaO粉末についてはW-31重量%Cu-2.4重量%BaOの試料4を、平均粒径4.0 μm のBaO粉末についてはW-32重量%Cu-4.15重量%BaOの試料5を作製した。また、上記W粉末、Cu粉末、及び平均粒径が0.9 μm のBaO粉末に、更にNi粉末を配合した以外は上記試料1~3と同様にして、最終合金組成がW-30重量%Cu-0.77重量%BaO-1.2重量%Niである試料6のW-Cu合金を作製した。

更に、比較例として、平均粒径が4.4 μm のBaO粉末を用いた以外は上記試料1~3と同一の条件により、最終合金組成が同じW-30重量%Cu-0.77重量%BaOである試料7のW-Cu合金を作製した。

このようにして作製した試料1~7の各W-Cu合金について、その断面を走査型電子顕微鏡で観察し、BaO粒子の平均粒径と平均粒子間距離、及び粒径1 μm 以下のW粒子の全W粒子に占める割合（重量%）を求め、得られた結果を下記表1に示した。また、試料1~7の各W-Cu合金からなる電極を用いて、放電加工特性の評価を実施した。即ち、電極を陰極とし、15×15mmの電極が被加工物（工作物）であるWC-10~15重量%Co超硬合金に15×5mmの面だけかかるように対向させて、4mmの深さまで型彫り放電加工を行い、そのときの電極消耗率と加工速度を評価した。尚、電極消耗率は、被加工物の加工体積を分母とし、電極の消耗体積を分子として算出した。また、加工速度は、被加工物の加工体積を1分間当たりの数値で示したものである。得られた結果を下記表1に併せて示した。

表 1

試料	酸化物(BaO)粒子		$\leq 1 \mu\text{m}$ W粒子(%)	電極消耗率 (%)	加工速度 (mm^3/min)
	平均粒径(μm)	粒子間距離(μm)			
1	0.9	5	25	9.6	2.88
2	0.9	5	40	9.3	2.97
3	2.5	14	25	12.0	2.84
4	0.5	2	25	8.3	3.08
5	3.3	6	25	9.2	2.86
6	0.9	5	25	9.8	2.84
7*	3.6	21	25	14.2	2.80

(注) *を付した試料は比較例である。試料6の合金はNiを含む。

上記表1に示す結果から分るように、W-Cu合金中に含まれるBaO粒子の平均粒径及び／又は平均粒子間距離が小さいほど、放電加工特性に優れ、特に電極の耐消耗性に優れている。これに対して、比較例であるBaO粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ よりも大きい試料7では、放電加工特性が劣り、特に電極の耐消耗性が大幅に低下していることが分る。

[実施例2]

実施例1と同じW粉末とCu粉末、及び平均粒径が $0.6 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \mu\text{m}$ 、及び $4.4 \mu\text{m}$ の Nd_2O_3 粉末又は CeO_2 粉末を用い、これらを配合した粉末をアトライターにて5時間又は15時間混合した。その後、実施例1と同様にして、W-Cu合金の最終合金組成が、 Nd_2O_3 粉末についてはW-30重量%Cu-0.7重量% Nd_2O_3 の試料8、W-30重量%Cu-2.1重量% Nd_2O_3 の試料9、及びW-30重量%Cu-0.7重量% Nd_2O_3 の試料10を作製し、また CeO_2 粉末についてはW-30重量%Cu-0.67重量% CeO_2 の試料11、W-30重量%Cu-2.0重量% CeO_2 の試料12、及びW-30重量%Cu-0.7重量% CeO_2 の試料13を作製した。

得られた試料8～13の各W-Cu合金について、その断面を走査型電子顕微鏡で観察し、 Nd_2O_3 又は CeO_2 の各粒子の平均粒径と平均粒子間距離、及び粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下のW粒子の全W粒子に占める割合(重量%)を求め、その結果を下記表2に示した。また、試料8～13の各W-Cu合金からなる電極を用いて、

実施例 1 と同様にして放電加工特性の評価を行い、その結果を表 2 に併せて示した。

表 2

試料	酸化物 (Nd_2O_3 または CeO_2) 粒子		$\leq 1 \mu\text{m}$ W 粒子 (%)	電極消耗率 (%)	加工速度 (mm^3/min)
	平均粒径 (μm)	粒子間距離 (μm)			
8	Nd_2O_3 0.9	Nd_2O_3 5	20	9.9	2.85
9	Nd_2O_3 0.5	Nd_2O_3 2	20	8.5	3.05
10*	Nd_2O_3 3.6	Nd_2O_3 21	20	15.2	2.78
11	CeO_2 0.9	CeO_2 5	15	10.3	2.81
12	CeO_2 0.5	CeO_2 2.1	15	8.6	3.02
13*	CeO_2 3.6	CeO_2 22	15	15.9	2.76

5 (注) * を付した試料は比較例である。

上記表 2 に示す結果から、W-Cu 合金中に含まれる酸化物が Nd_2O_3 又は CeO_2 の場合にも、その平均粒径及び／又は平均粒子間距離が小さいほど、放電加工特性に優れていることが分る。一方、酸化物粒子の平均粒径が $3 \mu\text{m}$ よりも
10 大きい比較例の試料 10 と 13 では、特に電極の耐消耗性が大幅に低下したことが分る。

[実施例 3]

実施例 1 と同様の方法によって、最終組成が W-30 重量% Cu-0.77 重量% BaO であり、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下（試料 17 については粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下）の BaO 粒子が合金全体に占める割合が下記表 3 になる試料 14～18 を作製した。
15 また、Ba の代わりに Sr を用い、同様に、最終組成が W-30 重量% Cu-0.77 重量% の試料 19 も作製した。得られた各試料の W-Cu 合金について、実施例 1 と同様にして、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下（試料 17 では粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下）の BaO 粒子又は SrO 粒子の合金全体に占める割合（重量%）と、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の W
20 粒子の全 W 粒子に占める割合（重量%）を求めると共に、電極消耗率と加工速度を評価して、その結果を下記表 3 に示した。

表 3

試料	$\leq 3 \mu\text{m}$ 酸化物粒子 (%)	$\leq 1 \mu\text{m}$ W 粒子 (%)	電極消耗率 (%)	加工速度 (mm^3/min)
14	0.33 (BaO)	35	13.2	2.82
15	0.62 (BaO)	35	10.1	2.91
16	1.25 (BaO)	35	8.8	3.02
17	0.33 (BaO)	35	9.4	2.94
18*	0.24 (BaO)	35	16.3	2.58
19	0.33 (SrO)	35	14.2	2.62

(注) *を付した試料は比較例である。試料 17 の BaO 粒子は $1 \mu\text{m}$ 以下。

5 上記表 3 の結果から分るように、W-Cu 合金中に含まれる BaO 粒子や SrO 粒子のうち、粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合（重量%）が大きいほど、放電加工特性に優れている。尚、作製した全ての試料の W-Cu 合金について、BaO 粒子及び SrO 粒子は Cu 中に分散されていることを確認することができた。

[実施例 4]

10 実施例 1 と同様の方法によって、最終組成が W-30 重量% Cu-0.77 重量% BaO であり、粒子間距離が $20 \mu\text{m}$ 以下及び $10 \mu\text{m}$ 以下の BaO 粒子が合金全体に占める割合（重量%）が下記表 4 になる試料 20~23 を作製した。尚、試料 22 はメカニカルアロイング法にて製造した粉末である。即ち、試料 22 は、実施例 1 と同様にアトライターにて混合した後、この粉末を還元して水分や有機溶剤を除去し、再度アトライター装置にて、Ar 雰囲気中で酸素濃度が 5

15 6 ppm 以下の状態にて、アジテータの回転速度 200 rpm で 60 時間のメカニカルアロイング処理を行った。それ以外は、他の試料と同じ工程条件とした。得られた各試料の W-Cu 合金について、実施例 1 と同様にして、粒子間距離が $20 \mu\text{m}$ 以下及び $10 \mu\text{m}$ 以下の BaO 粒子の合金全体に占める割合（重量%）と、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の W 粒子の全 W 粒子に占める割合（重量%）を求めると共に、

20 電極消耗率と加工速度を評価して、その結果を下記表 4 に示した。

表 4

試料	BaO 粒子 (%)		$\leq 1 \mu\text{m}$ W 粒子 (%)	電極消耗率 (%)	加工速度 (mm^3/min)
	$\leq 20 \mu\text{m}$	$\leq 10 \mu\text{m}$			
20	0.32	0.15	30	12.8	2.83
21	0.60	0.32	30	10.1	2.88
22	1.10	0.72	30	9.7	2.90
23*	0.23	0.10	30	15.1	2.68

(注) *を付した試料は比較例である。

- 5 上記表 4 の結果から分るように、W-Cu 合金中に含まれる BaO 粒子について、粒子間距離が $20 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合（重量%）が大きいほど、更には $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合（重量%）が大きいほど、放電加工特性に優れている。尚、作製した全ての試料の W-Cu 合金について、BaO 粒子は Cu 中に分散されていることを確認することができた。

10 産業上の利用可能性

この発明は、放電加工用電極材料、特に、型彫り放電加工に用いられる電極材料に用いられる。

請求の範囲

1. 40重量%以上のW(1)と、15重量%以下の添加元素又はその化合物(3)と、残部のCu(2)からなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物(3)として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子の平均粒径が3 μ m未満であることを特徴とする放電加工用電極材料。
- 5
2. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、その平均粒径が1 μ m未満であることを特徴とする、請求項1に記載の放電加工用電極材料。
- 10
3. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、その平均粒子間距離が10 μ m以下であることを特徴とする、請求項1に記載の放電加工用電極材料。
- 15
4. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、Cu(2)中に存在することを特徴とする、請求項1に記載の放電加工用電極材料。
- 20
5. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、W(1)粒子中に部分的に存在することを特徴とする、請求項1に記載の放電加工用電極材料。
- 25
6. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載の放電加工用電極材料。
7. 前記W(1)は粒径1 μ m以下の粒子が全W(1)粒子の30重量%以上で

あることを特徴とする、請求項 1 に記載の放電加工用電極材料。

8. 前記 Cu (2) の一部に代えて、更に 10 重量%以下の Ni を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の放電加工用電極材料。

5 9. 請求項 1 に記載の放電加工用電極材料の製造方法であって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種の粉末と、Cu 粉末及び／又は W 粉末とを含む原料粉末について、メカニカルアロイング処理する方法、微細な原料粉末を用いる方法、共沈法を用いる方法のいずれかにより混合した原料粉末を用いることを特徴とする放電加工用電極材料の製造方法。

10 10. 40 重量%以上の W (1) と、15 重量%以下の添加元素又はその化合物 (3) と、残部の Cu (2) からなる W-Cu 合金であって、前記添加元素又はその化合物 (3) として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種を 10 重量%以下含み、その粒子の平均粒子間距離が 20 μ m 以下であることを特徴とする放電加工用電極材料。

15 11. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種の粒子は、その平均粒径が 1 μ m 未満であることを特徴とする、請求項 10 に記載の放電加工用電極材料。

20 12. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種の粒子は、その平均粒子間距離が 10 μ m 以下であることを特徴とする、請求項 10 に記載の放電加工用電極材料。

25 13. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種の粒子が、Cu (2) 中に存在することを特徴とする、請求項 10 に記載の放電加工用電極材料。

14. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

1種の粒子が、W(1)粒子中に部分的に存在することを特徴とする、請求項10に記載の放電加工用電極材料。

15 15. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項10に記載の放電加工用電極材料。

16. 前記W(1)は粒径1 μ m以下の粒子が全W(1)粒子の30重量%以上であることを特徴とする、請求項10に記載の放電加工用電極材料。

10 17. 前記Cu(2)の一部に代えて、更に10重量%以下のNiを含むことを特徴とする、請求項10に記載の放電加工用電極材料。

15 18. 請求項10に記載の放電加工用電極材料の製造方法であって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粉末と、Cu粉末及び／又はW粉末とを含む原料粉末について、メカニカルアロイング処理する方法、微細な原料粉末を用いる方法、共沈法を用いる方法のいずれかにより混合した原料粉末を用いることを特徴とする放電加工用電極材料の製造方法。

20 19. 40重量%以上のW(1)と、15重量%以下の添加元素又はその化合物(3)と、残部のCu(2)からなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物(3)として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子の平均粒径が3 μ m未満であり且つ平均粒子間距離が20 μ m以下であることを特徴とする放電加工用電極材料。

25 20. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子は、その平均粒径が1 μ m未満であることを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

21. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

1種の粒子は、その平均粒子間距離が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

22. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、Cu(2)中に存在することを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

23. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、W(1)粒子中に部分的に存在することを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

24. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

25. 25. 前記W(1)は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が全W(1)粒子の30重量%以上であることを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

26. 前記Cu(2)の一部に代えて、更に10重量%以下のNiを含むことを特徴とする、請求項19に記載の放電加工用電極材料。

27. 請求項19に記載の放電加工用電極材料の製造方法であって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粉末と、Cu粉末及び／又はW粉末とを含む原料粉末について、メカニカルアロイング処理する方法、微細な原料粉末を用いる方法、共沈法を用いる方法のいずれかにより混合した原料粉末を用いることを特徴とする放電加工用電極材料の製造方法。

28. 40重量%以上のW(1)と、15重量%以下の添加元素又はその化合物(3)と、残部のCu(2)からなるW-Cu合金であって、前記添加元素又はその化合物(3)として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金

全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする放電加工用電極材料。

29. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種であって、その粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金全体の0.6重量%以上含むことを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

30. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種であって、その粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

31. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、Cu(2)中に存在することを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

32. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粒子が、W(1)粒子中に部分的に存在することを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

33. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

34. 前記W(1)は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が全W(1)粒子の30重量%以上であることを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

35. 前記Cu(2)の一部に代えて、更に10重量%以下のNiを含むことを特徴とする、請求項28に記載の放電加工用電極材料。

36. 請求項28に記載の放電加工用電極材料の製造方法であって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種の粉末と、Cu粉末及び／又はW粉末とを含む原料粉末について、メカニカルアロイング処理する

方法、微細な原料粉末を用いる方法、共沈法を用いる方法のいずれかにより混合した原料粉末を用いることを特徴とする放電加工用電極材料の製造方法。

37. 40重量%以上のW(1)と、15重量%以下の添加元素又はその化合物(3)と、残部のCu(2)からなるW-Cu合金であって、前記添加元素又は

5 その化合物(3)として、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも1種を10重量%以下含み、その粒子間距離が20 μ m以下である粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする放電加工用電極材料。

38. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

10 1種であって、その粒子間距離が10 μ m以下である粒子を合金全体の0.3重量%以上含むことを特徴とする、請求項37に記載の放電加工用電極材料。

39. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

15 1種であって、その粒子間距離が10 μ m以下である粒子を合金全体の0.7重量%以上含むことを特徴とする、請求項37に記載の放電加工用電極材料。

40. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

20 1種の粒子が、Cu(2)中に存在することを特徴とする、請求項37に記載の放電加工用電極材料。

41. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも

1種の粒子が、W(1)粒子中に部分的に存在することを特徴とする、請求項37に記載の放電加工用電極材料。

42. 前記アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物が、Ba、Nd、Ce、Y、Ca、K、又はその酸化物、水酸化物の少なくとも1種であることを特徴とする、請求項37に記載の放電加工用電極材料。

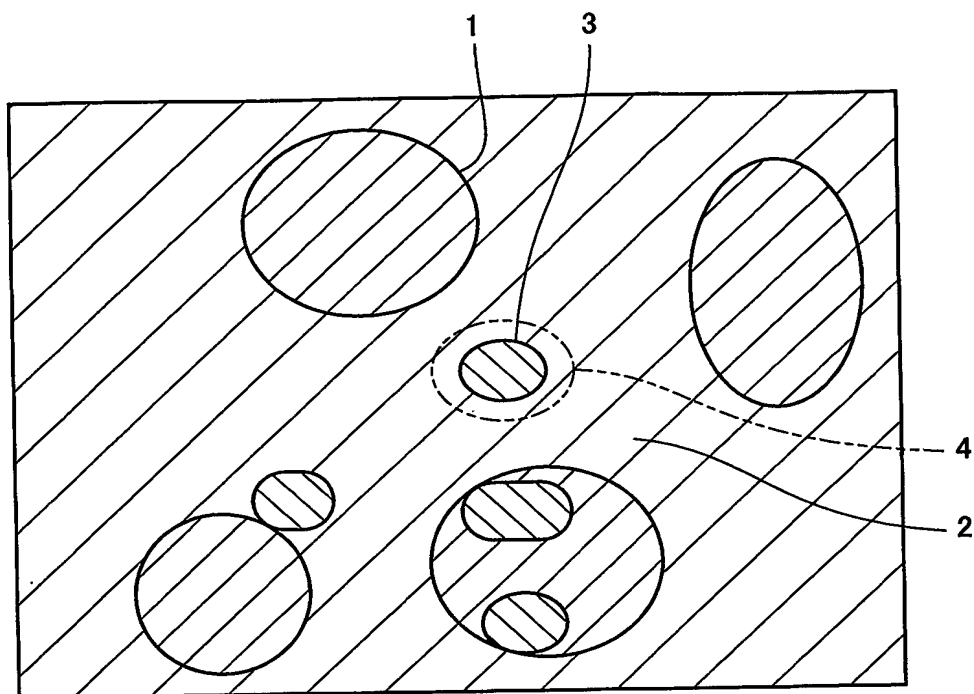
43. 前記W(1)は粒径1 μ m以下の粒子が全W(1)粒子の30重量%以上

であることを特徴とする、請求項 37 に記載の放電加工用電極材料。

44. 前記 Cu (2) の一部に代えて、更に 10 重量%以下の Ni を含むことを特徴とする、請求項 37 に記載の放電加工用電極材料。

- 5 45. 請求項 37 に記載の放電加工用電極材料の製造方法であって、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、及びこれらの元素の酸化物、水酸化物、窒化物、ホウ化物、硫化物から選ばれた少なくとも 1 種の粉末と、Cu 粉末及び／又は W 粉末とを含む原料粉末について、メカニカルアロイング処理する方法、微細な原料粉末を用いる方法、共沈法を用いる方法のいずれかにより混合した原料粉末を用いることを特徴とする放電加工用電極材料の製造方法。

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C32/00, 27/04, 1/04, 1/05, B22F1/00, B23H1/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C32/00, 27/04, 1/04, 1/05, B22F1/00, B23H1/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-195242 A (Nippon Tangsten Co., Ltd.), 12 August, 1988 (12.08.88), (Family: none)	1-45
A	JP 53-22319 B1 (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 07 July, 1978 (07.07.78), (Family: none)	1-45
A	JP 10-310841 A (Toshiba Corp.), 24 November, 1998 (24.11.98), (Family: none)	1-45
A	JP 11-256262 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 September, 1999 (21.09.99), (Family: none)	1-45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2004 (27.02.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-11421 B1 (Toshiba Corp.), 14 March, 1988 (14.03.88), (Family: none)	1-45
A	JP 2002-167631 A (Toshiba Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), (Family: none)	1-45

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C32/00, 27/04, 1/04, 1/05, B22F1/00,
B23H1/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C32/00, 27/04, 1/04, 1/05, B22F1/00,
B23H1/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 63-195242 A (日本タングステン株式会社) 1988. 08. 12 (ファミリーなし)	1-45
A	JP 53-22319 B1 (東京芝浦電気株式会社) 1978. 07. 07 (ファミリーなし)	1-45
A	JP 10-310841 A (株式会社東芝) 1998. 11. 24 (ファミリーなし)	1-45

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 02. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 陽一

4 K

9731

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-256262 A (三菱マテリアル株式会社) 1999. 09. 21 (ファミリーなし)	1-45
A	J P 63-11421 B2 (株式会社東芝) 1988. 03. 14 (ファミリーなし)	1-45
A	J P 2002-167631 A (株式会社東芝) 2002. 06. 11 (ファミリーなし)	1-45